

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-143896

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/08
C08F 2/00
C08F 4/642
C08L 23/26

(21)Application number : 10-323304

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1998

(72)Inventor : NAKAZAWA KEIICHI

(54) PREPARATION OF FUNCTIONALIZED ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an elastomer composition which is soft, has a rubbery or leather-like appearance and is improved in adhesion to various materials, paintability, weathering resistance, mechanical properties and the like.

SOLUTION: There is provided a process for preparing a functionalized elastomer composition wherein a crosslinkable elastomer (A) is incorporated into a thermoplastic resin (B) which is functionalized and partial or complete dynamic vulcanization is carried out. Alternatively, a crosslinkable elastomer (A) and a thermoplastic resin (B) are subjected to partial or complete dynamic vulcanization and then a thermoplastic resin (B) previously functionalized is added thereto.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the organic-functions-ized elastomer constituent which is characterized by adding (A) cross-linking elastomer to (B) thermoplastics made to organic-functions-ize, and carrying out dynamic bridge formation partially or completely.

[Claim 2] (A) The manufacture method of the organic-functions-ized elastomer constituent which is characterized by blending (B) thermoplastics made to organic-functions-ize further beforehand after carrying out dynamic bridge formation of a cross-linking elastomer and the (B) thermoplastics partially or completely.

[Claim 3] (A) The manufacture method of the claim 1 whose (B) it is the ethylene and alpha olefin copolymer rubber manufactured using the metallocene system catalyst which a cross-linking elastomer becomes from nonconjugated diene ethylene, the alpha olefin of carbon numbers 3-12, and if needed, and is an olefin system resin, and the elastomer constituent with which two publications were organic-functions-ized.

[Claim 4] The manufacture method of the organic-functions-ized elastomer constituent according to claim 1 to 3 which is made with the compound with which organic-functions-ization contains an acid-anhydride machine, a glycidyl group, or a carboxylic-acid machine, or its derivative.

[Claim 5] The manufacture method of the organic-functions-ized elastomer constituent according to claim 1 to 3 which is made with the compound with which organic-functions-ization contains at least one of an ethylene nature unsaturation machine and an acid-anhydride machine, a carboxylic-acid machine, and glycidyl groups, or its derivative.

[Claim 6] The organic-functions-ized elastomer constituent which it comes to obtain by the manufacture method of the organic-functions-ized elastomer constituent according to claim 1 to 5.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of a thermoplastic-elastomer-olefin constituent excellent in other resins, an adhesive property with a material, or paint nature. It is related with the manufacture method of a thermoplastic-elastomer-olefin constituent that the thermoplastic-elastomer-olefin constituent excellent in the physical-properties balance of a mechanical strength, weatherability, and an adhesive property and paint nature is obtained in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, a thermoplastic-elastomer-olefin constituent is rich in flexibility, and various fabricating operations are possible for it, and since recycling is possible, it is widely used in fields many as an alternative of bridge formation rubber etc. the constituent by the so-called dynamic bridge formation which constructs a bridge especially while carrying out melting kneading of the olefin system elastomer of radical cross-linking and the thermoplastics without radical cross-linking, such as polypropylene, by continuous system or the batch-type kneading in a plane under radical existence is well-known, and since thermal resistance, oil resistance, a compression set, etc. are markedly alike and improve by making an elastomer component construct a bridge, it is used for uses, such as autoparts, etc.

[0003] However, since the thermoplastic-elastomer-olefin constituent does not have the polar group in the structure, generally it is inferior to an adhesive property or paint nature, and it is difficult to use the material of other types, such as a resin of other kinds, and a rubber metallurgy group, composite-izing it, and it has been the obstacle of use expansion. Then, the attempt which is made to denaturalize a thermoplastic-elastomer-olefin constituent with a compound with the carboxyl group, and gives an adhesive property and paint nature has been made.

[0004] JP,2-283743,A of the physical-properties balance of flexibility, and a mechanical strength and an adhesive property is inadequate although there is a publication of a thermoplastic-elastomer constituent over which the ethylene and alpha olefin copolymerization rubber to which the graft polymerization of a carboxyl group or the acid-anhydride machine was carried out, and the crystalline polyolefine were made to construct a bridge dynamically. Moreover, although there was a publication of a thermoplastic-elastomer-olefin constituent which ethylene-propylene-nonconjugated diene copolymer rubber, olefin system plastics, and the unsaturated carboxylic acid were made to construct a bridge dynamically, and added the amine further in JP,1-259049,A, there was a trouble that weatherability was inferior with existence of nonconjugated diene.

[0005] Moreover, organic-functions-izing such a cross-linking elastomer and thermoplastics, although adhesive improvement is obtained also in the manufacture method of the organic-functions-ized elastomer constituent which carries out dynamic bridge formation partially or completely, organic-functions-ization of a thermoplastics component is not fully carried out, but effects, such as adhesion, may not be manifestations enough and the improvement is called for.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of such the present condition, this invention does not have the above troubles and aims at offering the thermoplastic-elastomer constituent excellent in an adhesive property or paint nature.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. is the manufacture method of the organic-functions-ized elastomer constituent which adds (A) cross-linking elastomer to (1) made to organic-functions-ize and (B) thermoplastics, and carries out dynamic bridge formation partially or completely, as a result of inquiring

wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned problem. Or after carrying out dynamic bridge formation of (2) (A) cross-linking elastomer and the (B) thermoplastics partially or completely, it attained by considering as the manufacture method of the organic-functions-ized elastomer constituent of adding (B) thermoplastics made organic-functions-izing further beforehand.

[0008] That is, this invention is the manufacture method of the organic-functions-ized elastomer constituent which adds (A) cross-linking elastomer to (B) thermoplastics made to form into (1) organic functions, and carries out dynamic bridge formation partially or completely.

(2) The manufacture method of the organic-functions-ized elastomer constituent of adding (B) thermoplastics made organic-functions-izing further beforehand after carrying out dynamic bridge formation of (A) cross-linking elastomer and the (B) thermoplastics partially or completely.

(1) whose (B) it is the ethylene and alpha olefin copolymer rubber manufactured using the metallocene system catalyst, and is the olefin system resin, the manufacture method of an elastomer constituent that (2) publications were organic-functions-ized (3) and (A) consist of nonconjugated diene if needed [an alpha olefin and if needed] for ethylene and carbon numbers 3-12.

(4) The manufacture method of an elastomer constituent that (1) - (3) publication currently made with the compound with which organic-functions-ization contains an acid-anhydride machine, a glycidyl group, or a carboxylic-acid machine, or its derivative was organic-functions-ized.

(5) The manufacture method of an elastomer constituent that (1) - (4) publication currently made with the compound with which organic-functions-ization contains at least one of an ethylene nature unsaturation machine and an acid-anhydride machine, a carboxylic-acid machine, and glycidyl groups, or its derivative was organic-functions-ized.

(6) It is the organic-functions-ized elastomer constituent which it comes to obtain by the manufacture method of an elastomer constituent that (1) - (5) publication was organic-functions-ized.

[0009] Hereafter, this invention is described in detail. In this invention, (A) cross-linking elastomers are for example, a polystyrene system, a polyolefine system, a polyester system, a polyurethane system, 1, 2-polybutadiene system, a polyvinyl chloride system, etc., and especially its polyolefine system thermoplastic elastomer is desirable.

[0010] Also especially in the aforementioned polyolefine system thermoplastic elastomer, ethylene and alpha olefin copolymer rubber are desirable, for example, 3-20, and the ethylene and alpha olefin copolymer rubber that consist of an alpha olefin of 6-12 still more preferably are mentioned for ethylene and a carbon number. As an alpha olefin of the above-mentioned carbon numbers 3-20, a propylene, butene-1, a pentene -1, a hexene -1, 4-methyl pentene -1, a heptene -1, an octene -1, a nonene -1, decene -1, undecene -1, and dodecen-1 grade are mentioned, for example. A hexene -1, 4-methyl pentene -1, and an octene -1 are octenes -1 desirable especially preferably especially. Even when an octene -1 is little, it is excellent in the effect made flexible, and the obtained copolymer excels [octene] in the mechanical strength.

[0011] As for the polyolefine system elastomer suitably used in this invention, it is desirable to manufacture with a well-known metallocene system catalyst or a well-known Ziegler type catalyst, and it is most desirable to manufacture especially according to a metallocene system catalyst. Generally, a metallocene system catalyst consists of the cyclopentadienyl derivative and co-catalysts of IV group metal, such as titanium and a zirconium, and the molecular weight distribution of the polymer it is not only high activity as a polymerization catalyst, but obtained as compared with a Ziegler type catalyst are narrow, and it is uniform. [of a distribution of the alpha olefin of the carbon numbers 3-20 which are the comonomers in a copolymer] Therefore, the polymer of bridge formation obtained by the metallocene system catalyst method is more uniform, and the outstanding rubber elasticity is shown.

[0012] It is desirable still more desirable that the copolymerization ratio of an alpha olefin is 1 - 60 % of the weight, and (A) polyolefine system elastomer suitably used in this invention is 20 - 45 % of the weight most preferably ten to 50% of the weight. When the copolymerization ratio of an alpha olefin exceeds 50 % of the weight, the fall of the degree of hardness of a constituent, tensile strength, etc. is large, on the other hand, at less than 1 % of the weight, the degree of hardness of a constituent is high, and a mechanical strength is in a fall inclination.

[0013] As for the density of (A), it is desirable that it is in the range of 0.8 - 0.9 g/cm³. By using the polyolefine system elastomer which has the density of this range, it excels in flexibility and a thermoplastic-elastomer constituent with a low degree of hardness can be obtained. As for the polyolefine system elastomer used in this invention, it is desirable to have long-chain branching. In long-chain branching existing, without dropping a mechanical strength, as compared with the ratio (% of the weight) of the alpha olefin by which copolymerization

is carried out, it becomes possible to make density smaller and the elastomer of low density, a low degree of hardness, and high intensity can be obtained. It is indicated by the USP5,278,272 grade as an olefin system elastomer which has long-chain branching.

[0014] Moreover, as for a polyolefine system elastomer, it is desirable to have the melting point peak of DSC beyond a room temperature. When it has a melting point peak, at the temperature requirement below the melting point, the form is stable, it excels in handling nature, and there is also little smeariness. Moreover, the thing of the range for 0.01–100g / 10 minutes (190 degrees C, 2.16kg load) is used preferably, and the melt indexes of the polyolefine system elastomer used in this invention are 0.2–20g / 10 minutes still more preferably. If 100g / 10 minutes are exceeded, the cross-linking of a thermoplastic-elastomer constituent is inadequate, and when smaller than 0.01g / 10 minutes, a fluidity is bad, and processability falls and is not desirable.

[0015] The thing of two or more kinds may be mixed and used for (A) used in this invention. In such a case, it becomes possible to aim at further improvement in the processability in each forming method. If (B) thermoplastics can be dissolved or uniform distributed with (A) in this invention, there will be especially no limit. For example, independent or the things which mixed two or more sorts, such as a polystyrene system, a polyphenylene-ether system, a polyolefine system, a polyvinyl chloride system, a polyamide system, a polyester system, a polyphenylene-sulfide system, a polycarbonate system, and a polymethacrylate system, can be used. Olefin system resins, such as a propylene system resin, are desirable especially as thermoplastics.

[0016] If the propylene system resin most suitably used by this invention is shown concretely, the isotactic copolymerization resin (a block and random are included) of a gay's isotactic polypropylene, a propylene, and other alpha olefins of ethylene, butene-1, a pentene -1, and hexene-1 grade etc. will be mentioned. At least one or more sorts of (B) thermoplastics chosen from these resins is used by the composition ratio of 1 – 99 weight section among a total of 100 weights sections of (A) and (B). desirable -- 5 – 90 weight section -- further -- desirable -- 20 – 80 weight section -- it is 20 – 70 weight section most preferably In under 1 weight section, if the fluidity of a constituent and processability fall and 99 weight sections are exceeded, the flexibility of a constituent is inadequate and it is not desirable.

[0017] Moreover, as for the melt index of the propylene system resin used in this invention, the thing of the range for 0.1–100g / 10 minutes (230 degrees C, 2.16kg load) is used preferably. If 100g / 10 minutes are exceeded, the thermal resistance of a thermoplastic-elastomer constituent and a mechanical strength are inadequate, and when smaller than 0.1g / 10 minutes, a fluidity is bad, and fabricating-operation nature falls and is not desirable.

[0018] In this invention, organic-functions-ization is combining a compound, the (A) component, or the (B) component with a basis with reactivity. It is a compound having the basis which a desirable compound has an ethylene nature unsaturation machine by organic-functions-ization, and has reactivity. If an example is given, it is the compound which has an acid-anhydride machine, a glycidyl group, a carboxylic-acid machine, a nitrile group, a hydroxyl group, the amino group, a sulfonic group, an ester machine, etc. as a basis with reactivity, and an acid-anhydride machine, a glycidyl group, and a carboxylic-acid machine are more desirable also in this. It is the object which has an ethylene nature unsaturation machine preferably.

[0019] A maleic acid, a halogenation maleic acid, a fumaric acid, a phthalic acid, an itaconic acid, A citraconic acid, the cis--4-cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid, The anhydride of the endo-cis-bicyclo (2, 2, 1)-5-heptene -2, 3-dicarboxylic acid, etc. and these dicarboxylic acids, Ester, an amide, imide, a metal salt, etc. are mentioned. further An acrylic acid, The ester of a methacrylic acid, an ETAKURIRU acid, a crotonic acid, etc. and these monocarboxylic acids, for example, a methyl acrylate, a methyl methacrylate, an ethyl methacrylate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, an amide, imide, a metal salt, etc. are mentioned. Furthermore, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl methacrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxy-2-phenoxypropylacrylate, 3-hydroxy-2-phenoxy propyl methacrylate, 2-methyl-2-propene-1-sulfonic-acid sodium, a methacrolein, methacrylamide, meta-reel chloride, N-MECHIRORU acrylamide, acrylonitrile, etc. are illustrated.

[0020] A maleic anhydride, a maleic acid, itaconic acid anhydride, an itaconic acid, an anhydrous citraconic acid, glycidyl methacrylate, and 2-hydroxyethyl methacrylate are preferably used in these. Furthermore, they are a maleic anhydride, a maleic acid, and glycidyl methacrylate preferably. These compounds can also be used independently and can also be used combining two more or more sorts.

[0021] In addition, vinyl aromatic compounds, such as styrene and an alpha methyl styrene, can be used together within limits which do not spoil the property of a thermoplastic-elastomer-olefin constituent other than the above compounds. To the compound furthermore used for these organic-functions-ization, it is a book.

[0022] as the amount of organic-functions-izing -- the total quantity 100 weight section of (A) and (B) -- receiving -- 0.01 - 10 weight section -- it is -- desirable -- 0.05 - 10 weight section -- it is 0.1 - 5 weight section still more desirably Since under the 0.01 weight section of the adhesive property at the time of considering as a constituent is inadequate, it is not desirable. Moreover, even if it exceeds 10 weight sections, as compared with less than [it], the increase in the adhesive improvement effect does not almost have ****.

[0023] The organic-functions-ized elastomer constituent which is offered in this invention needs that some components of the constituent or a constituent make a bridge construct partially or completely by a radical initiator or a radical initiator, and bridge formation assistants, such as organic peroxide. Here, it is 1 and 1-screw (tert-butyl peroxide) as a concrete example of the radical initiator used preferably. - 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, 1 and 1-screw (t-hexyl peroxy) - 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, 1 and 1-screw (t-hexyl peroxy) cyclohexane, 1, and 1-screw (tert-butyl peroxide) cyclo dodecane, 1 and 1-screw (tert-butyl peroxide) cyclohexane, 2, and 2-screw (tert-butyl peroxide) octane, Peroxy ketals, such as n-butyl -4, 4-screw (tert-butyl peroxide) butane, n-butyl -4, and 4-screw (tert-butyl peroxide) valerate; G t-butyl peroxide, Dicumyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, alpha, and alpha'-screw (tert-butyl peroxide-m-isopropyl) benzene, alpha and alpha'-screw (tert-butyl peroxide) diisopropylbenzene, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (tert-butyl peroxide) hexane and 2, the 5-dimethyl -2, and the dialkyl peroxide of 5-screw (tert-butyl peroxide) hexyne-3 grade; Acetyl peroxide, Isobutyryl peroxide, octanoyl peroxide, decanoyl peroxide, Lauroyl peroxide, 3 and 5, 5-trimethylhexanoyl peroxide, Diacyl peroxide, such as benzoyl peroxide, 2, and 4-dichlorobenzoyl peroxide and m-trio IRUPA oxide; Tert-butyl peroxide acetate, T-buthylperoxy isobuthylate, t-butylperoxy2-ethylhexanoate, t-butyl PAOKISHIRA melon rate, t-butyl par oxybenzoate, Di-t-butyl peroxyisophthalate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (benzoylperoxy) hexane, t-butyl par oxymaleic acid, t-butylperoxyisopropylcarbonate, And peroxy ester, such as cumyl peroxy OKUTETO; in a row t-butyl hydroperoxide, a cumene hydroperoxide, Hydroperoxide, such as diisopropylbenzene hydroperoxide, 2, 5-dimethyl hexane -2, 5-dihydro peroxide and 1, 1 and 3, and 3-tetramethyl butyl peroxide, can be mentioned.

[0024] In these compounds, it is 1 and 1-screw (tert-butyl peroxide). - 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, G t-butyl peroxide, dicumyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, 5-screw (tert-butyl peroxide) hexane and 2, the 5-dimethyl -2, and 5-screw (tert-butyl peroxide) hexyne -3 are desirable.

[0025] these radical initiators -- (A) 100 weight section -- receiving -- 0.02 - 3 weight section -- it is preferably used in the amount of 0.05 - 1 weight section Bridge formation of under the 0.02 weight section is inadequate, and even if it exceeds 3 weight sections, the physical properties of a constituent do not improve and are not desirable. As a bridge formation assistant, furthermore, a divinylbenzene, triallyl isocyanurate, A triaryl SHIANU rate, a diamond SETONJI acrylamide, polyethylene-glycol diacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Triethylene-glycol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, Diisopropenylbenzene, P-quinonedioxime, P, and P'-dibenzoyl quinonedioxime, Phenyl maleimide, allyl-compound methacrylate, N, and N'-m-phenylene bismaleimide, diallyl-phthalate, tetrapod allyloxy ethane, 1, and 2-polybutadiene etc. is used preferably. These bridge formation assistants may use together and use two or more things.

[0026] these bridge formation assistants -- (A) 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 5 weight section -- it is preferably used in the amount of 0.5 - 2 weight section Bridge formation of under the 0.1 weight section is inadequate, even if it exceeds 5 weight sections, it does not improve, but a superfluous bridge formation assistant remains, and the physical properties of a constituent are not desirable. In this invention, you may add other resins and elastomers to the grade which does not spoil the feature other than the component explained to the point of the organic-functions-ized elastomer constituent. For example, a polyamide system resin, a polyphenylene-ether system resin, a polystyrene system resin, A polyvinyl chloride system resin, a polyester system resin, a polyphenylene-sulfide system resin, A polycarbonate system resin, a polyolefine system resin, a polymethacrylate system resin, A polyacetal system resin, a polyarylate system resin, a polysulfone system resin, The block copolymer which consists of polymer block B which makes a subject the polymer block A and at least one conjugated-diene compound which make a subject at least one vinyl aromatic compound, Or the block copolymer which comes to hydrogenate this block copolymer, Ethylene-vinyl-ester copolymers, such as a styrene-butadiene random copolymer and an ethylene vinylacetate copolymer, There are ethylene-unsaturation carboxylate copolymers, such as an ethylene-ethyl acrylate copolymer, an ethylene-vinyl alcohol copolymer, a polybutadiene, a polybutene, a poly isobutene, etc. The above-mentioned polystyrene system resins are a rubber denaturation styrene resin, and/or rubber a non-denaturing styrene resin in more detail, and a high impact polystyrene, ABS plastics (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer), an acrylonitrile acrylic styrene resin (acrylonitrile-acrylic-rubber-styrene copolymer), the AES resin (acrylonitrile-ethylene-propylene-rubber-

styrene copolymer), etc. are mentioned especially as an example of a rubber denaturation styrene resin. Here, in order to raise chemical resistance, oil resistance, thermal resistance, etc. especially, the thermoplastics of a polyamide system, a polyester system, and a polycarbonate system is desirable.

[0027] Moreover, to the organic-functions-ized elastomer constituent in this invention, it is possible to contain an inorganic filler, an organic filler, and a plasticizer in the grade which does not spoil the feature. As an inorganic filler used here, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a silica, carbon black, a carbon fiber, a glass fiber, titanium oxide, clay, a mica, talc, a magnesium hydroxide, an aluminum hydroxide, a zinc oxide, etc. are mentioned, for example. Furthermore, as an organic filler, they are various organic fiber, wood flour, walnut shell powder, a jute, a kenaf, a cellulose, a lignin, etc. Moreover, as a plasticizer, phthalic esters, such as a polyethylene glycol and a dioctyl phthalate (DOP), etc. are mentioned, for example. Moreover, other additives, for example, lubricant, organic and an inorganic pigment, a thermostabilizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a light stabilizer, a flame retarder, a silicone oil, an anti blocking agent, a foaming agent, an antistatic agent, an antimicrobial agent, etc. are used suitably.

[0028] The manufacture method of the thermoplastic-elastomer constituent by the dynamic bridge formation in this invention can be performed using them, if it is the melting kneading machine usually used for manufacture of such a thermoplastic-elastomer constituent. Specifically, there are continuous system kneading machines, such as batch-type kneading machines, such as a roll mill, a Banbury mixer, and a pressurized kneader, a single screw extruder, and a biaxial extruder.

[0029] If the manufacture method of an elastomer constituent that this invention was organic-functions-ized is illustrated (A) cross-linking elastomer is added. (**) -- first, after organic-functions-izing (B) thermoplastics or it carries out dynamic bridge formation partially or completely -- or (**), after carrying out dynamic bridge formation of (A) cross-linking elastomer and the (B) thermoplastics partially or completely It is the manufacture method of the organic-functions-ized elastomer constituent of adding (B) thermoplastics made organic-functions-izing further beforehand, and especially the manufacture method of (**) and (**) is used suitable to organic-functions-ize (B) thermoplastics alternatively. If it is made to organic-functions-ize simultaneously with dynamic bridge formation, since the rubber component of a dispersion layer will mainly be organic-functions-ized on the other hand, the effect of adhesion is not enough.

[0030] If the example of the (A) component is made into ethylene and an alpha olefin copolymer for the example of an all directions method, the (B) component is used as a propylene system resin and the example of organic-functions-izing by the maleic anhydride describes, the example of manufacture can be indicated via the following processing processes. That is, as an example of the method of a (b), it is commercial elegance, or the polypropylene resin beforehand organic-functions-ized by the twin screw extruder by the maleic anhydride, and ethylene and an alpha olefin copolymer are mixed well, and it puts into the hopper of an extruder. You may add from the beginning with ethylene and an alpha olefin copolymer, and a propylene system resin, and a radical initiator and bridge formation assistant may be added from the middle of an extruder. Moreover, it may add from the beginning of an extruder, or the middle, and it may divide in the middle of the beginning, and oil may be added. Ethylene and an alpha olefin copolymer, and a propylene system resin may add a part from the middle of an extruder. After carrying out crosslinking reaction and kneading distribution enough when crosslinking reaction is carried out, and the aforementioned ethylene and alpha olefin copolymer, a radical initiator, and a bridge formation assistant add oil etc. further and carry out melting kneading in case heating fusion is carried out and it is kneaded within an extruder, it takes out from an extruder. It can pelletize and the pellet of the organic-functions-ized elastomer constituent by this invention can be obtained.

[0031] As an example of the method of a (b), ethylene and an alpha olefin copolymer, and a propylene system resin are often mixed, and it supplies to the hopper of an extruder. You may add from the beginning with ethylene and an alpha olefin copolymer, and a propylene system resin, and a radical initiator and bridge formation assistant may be added from the middle of an extruder. Moreover, it may add from the beginning of an extruder, or the middle, and it may divide in the middle of the beginning, and oil may be added. Ethylene and an alpha olefin copolymer, and a propylene system resin may add a part from the middle of an extruder. In case heating fusion is carried out and it is kneaded within an extruder, the aforementioned ethylene and alpha olefin copolymer, a radical initiator, and a bridge formation assistant carry out crosslinking reaction, and a maleic anhydride, ethylene and an alpha olefin copolymer, and a propylene system resin react, and after carrying out crosslinking reaction and kneading distribution enough by adding oil etc. further and carrying out melting kneading, it extrudes, and pelletizes. Furthermore, it is commercial elegance, or the polypropylene resin beforehand organic-functions-ized by the twin screw extruder by the maleic anhydride and the pellet which it pelletized can be mixed, it can extrude and pelletize by the twin screw extruder, and the pellet of the organic-functions-ized elastomer

constituent by this invention can be obtained.

[0032] Especially the elastomer constituent by this invention is effective at the time of processing at the time of the following fabrication.

(a) A polyamide system resin, a polyphenylene-ether system resin, a polystyrene system resin, A polyvinyl chloride system resin, a polyester system resin, a polyphenylene-sulfide system resin, A polycarbonate system resin, a polyolefine system resin, a polymethacrylate system resin, A polyacetal system resin, a polyarylate system resin, a polysulfone system resin, Double layer fabrication with ABS plastics, an acrylonitrile acrylic styrene resin, the AES resin, etc.; double layer injection molding (2 colors fabrication) (b) olefin systems, such as multilayer-extrusion fabrication, multilayer blow molding, etc., such as insert molding Double layer fabrication with thermoplastic-elastomer constituents, such as a styrene system, an urethane system, and an ester system; double layer injection molding (2 colors fabrication) (c) polyamide systems, such as multilayer-extrusion fabrication and multilayer blow molding, such as insert molding, and multilayer inflation molding, Acrylic, an urethane system, an ester system, an alkyd system, a cellulose system, The paint (d) acrylic by various paints, such as a phenol system, an epoxy system, and amino ** A cyanoacrylate system, an alkyd system, a cellulose system, a polyamide system, (Adhesion e) polyamide system resin with the various materials by various adhesives, such as a phenol system, an ester system, an epoxy system, a melamine system, a urea system, and a synthetic-rubber system A polyphenylene-ether system resin, a polystyrene system resin, a polyvinyl chloride system resin, Alloy material with a polyester system resin, a polyphenylene-sulfide system resin, a polycarbonate system resin, a polyolefine system resin, a polymethacrylate system resin, a polyacetal system resin, a polyarylate system resin, a polysulfone system resin, ABS plastics, an acrylonitrile acrylic styrene resin, the AES resin, etc. [0033]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, although an example and the example of comparison explain this invention still in detail, this invention is not limited to these. In addition, in these examples and the example of comparison, the examining method used for evaluation of various physical properties is as follows.

[1] It is ASTM in piles four sheets about 2mm thick sheet of surface hardness. According to D2240, A type or D type estimated under 23-degree-C atmosphere.

[2] **** breaking strength [kgf/cm²]

JIS 23 degrees C estimated according to K6251.

[3] The degree of **** breaking extension [%]

JIS 23 degrees C estimated according to K6251.

[4] Use a weatherproof carbon arc formula sunshine weather meter (product made from a SUGA testing machine), and it is ASTM. According to D1499, it considered as rainfall-duration 18 minute /, and black panel temperature [of 63 degrees C], and irradiation time 120 minutes, and the **** ductility retention [%] after exposing 2mm thick compression-molding sheet for 500 consecutive hours estimated.

[5] The front face of a paint adhesion [of 2mm] thick monotonous sheet-like sample was degreased by the isopropanol, and neglect dryness was carried out at the room temperature. The spray application of the epoxy system paint was carried out (paint film thickness of about 100 microns), and it was left in the room temperature for 10 minutes. Subsequently, it dried for 50 degree-Cx 30 minutes by the hot air drying equipment, and was left for three days at the room temperature. JIS According to K5400, it attracted at a time 11 breaks which arrive at a paint film front face with a razor at a base at intervals of 1mm of every direction, and the 100 squares were produced. The cellophane adhesive tape was stuck by pressure on it, it lengthened in the paint film side and the direction of 180 degrees, the tape was removed, and the number of the squares which did not exfoliate was measured.

[6] Pile up the plate of the elastomer constituent of this invention which fabricated the plate of polymer by (Polyamide PA) adhesion compression molding, and was separately fabricated by compression molding to this, and carry out compression molding together. **, which it tears off in that case, and carries out O; unification of the intensity and does not separate and whose force is in O removing -- x; pasted up for a while -- it evaluates in the stage of ** which separates easily

[7] Estimate it as the polyethylene-terephthalate (PET) adhesion aforementioned polyamide adhesion similarly.

[8] Put the plate of the elastomer constituent of this invention on an aluminum board with a metal adhesion thickness of 0.1mm, and carry out compression molding together. It tears off in that case and intensity is similarly estimated as polyamide adhesion.

[0034] Each component of an example and the example of comparison used the following.

The copolymer of <1> ethylene and alpha olefin copolymer ** ethylene, and an octene -1 (EOR is called)

It manufactured by the method using the metallocene system catalyst. The composition ratio of the ethylene /

octene -1 of a copolymer; it has 75/25 (weight ratio), density:0.87 g/cm³, MFR;0.5 (190 degree-Cx2.16kg), Mw/Mn=2.3, and long-chain branching, and has a DSC melting point peak.

[0035] ** Ethylene-propylene-ethylidene norbornene copolymer (EPDM is called)

It manufactured by the method using the Ziegler type catalyst. Propylene content; 28% of the weight, it does not have the iodine number 15, density:0.87 g/cm³, MFR;0.4 (190 degree-Cx2.16kg), and long-chain branching, and does not have a DSC melting point peak.

<2> propylene system resin (PP is called)

A gay's isotactic polypropylene, MFR15 (230 degree-Cx2.16kg)

MPP1; ADOMA QF305 by Mitsui Chemicals, Inc. is used. The object of 0.2 % of the weight of rates of organic-functions-izing is used for this by the object which organic-functions-ized a gay's polypropylene by the maleic anhydride.

[0036] MPP2; the polypropylene of a maleic anhydride, a radical initiator, and a gay is put in by the twin screw extruder, and the maleic-anhydride-ization PP is produced. The rate of organic-functions-izing is 0.17 % of the weight.

<3> softener paraffin series oil (MO is called)

Diana process oil PW-90 (Idemitsu Kosan make)

<4> ethylene nature unsaturation machine content carboxylic-acid derivative maleic anhydride (MA is called)

<5> radical generating agent (POX is called)

2, the 5-dimethyl -2, a 5-screw (tert-butyl peroxide) hexyne-3<6> bridge-formation assistant divinylbenzene (DVB is called)

[0037]

[Examples 1-6, the examples 1-3 of comparison] As an extruder, the biaxial extruder (40mmphi, ratio-of-length-to-diameter=47) with the inlet was used for the barrel center section. As a screw, the two-article screw with the kneading section was used before and after the inlet. After mixing except MO by the composition ratio of the EOR100 section, the PP33 section, the POX0.5 section, and the DVB1.3 section, it introduced into the biaxial extruder (220 degrees C of cylinder temperatures), and succeedingly, from the inlet in the center section of an extruder, MO of the amount equivalent to the 60 sections was poured in with the pump, and melting extrusion and pelletizing were performed.

[0038] After carrying out the pellet blend of this pellet (TPV is called) and MPP (the example of comparison is PP) at a rate shown all over a table, respectively, extrusion pelletizing was carried out by the 30mm twin screw extruder. These pellets were scoured with a roll, it was made plate-like, the plate was produced by compression molding, and the test piece of various physical properties was presented. The result is shown in Table 1.

[0039]

[The example 4 of comparison] As an extruder, the biaxial extruder (40mmphi, ratio-of-length-to-diameter=47) with the inlet was used for the barrel center section. As a screw, the two-article screw with the kneading section was used before and after the inlet. After mixing except MO by the composition ratio of the EOR100 section, the PP81 section, the POX0.5 section, the DVB1.3 section, and the maleic-anhydride 0.1 section, it introduced into the biaxial extruder (220 degrees C of cylinder temperatures), and succeedingly, from the inlet in the center section of an extruder, MO of the amount equivalent to the 60 sections was poured in with the pump, and melting extrusion and pelletizing were performed. In total composition, it adjusts so that it may become the same as an example 1. The result is shown in Table 1.

[0040]

[Table 1]

		実 施 例						比 較 例			
組成		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
TPV	重量部	80	80	90	90	20	20	80	90	20	本文中 記載
MPP1	重量部	20	0	10	0	20	0	0	0	0	
MPP2	重量部	0	20	0	10	0	20	0	0	0	
PP	重量部	0	0	0	0	60	60	20	10	80	
評価結果											
表面硬度		A92	A91	A82	A81	D66	D67	A91	A80	D68	A92
引張破断強度	kg/cm2	105	103	93	92	380	370	103	90	360	105
引張破断伸度	%	420	410	450	440	380	370	410	420	370	400
耐候性伸度保持率	%	97	98	96	97	95	95	98	97	97	98
塗装密着性	個	100	99	99	98	96	97	0	0	0	23
PA密着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	x	△
PET密着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	x	△
金属密着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	x	○

[0041]

[Effect of the Invention] While the mold goods which consist of a thermoplastic-elastomer-olefin constituent obtained by this invention are flexible and having the appearance of the shape of the shape of rubber, and leather, it excels in an adhesive property with various materials, paint nature, weatherability, mechanical physical properties, etc. this invention is broadly usable for the use of automatic in-the-car exterior parts, such as an instrument panel, a lamp and rubber, a console box, and a shift knob grip, household electric appliances, weak-electric-current product housing, various grips, various switches, various keytops, shock absorbing material, leg rubber, a hose, a tube, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143896

(P2000-143896A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	4 J 0 1 1
	4/642		4 J 0 2 8
C 0 8 L 23/26		C 0 8 L 23/26	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-323304	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成10年11月13日 (1998.11.13)	(72) 発明者	中沢 桂一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 官能化エラストマー組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 柔軟でゴム状、皮革状の外観を有するとともに、各種素材との接着性、塗装性、耐候性、機械的物性等の改良されたエラストマー組成物を得る。

【解決手段】 官能化された (B) 熱可塑性樹脂に (A) 架橋性エラストマーを添加し、部分的または完全に動的架橋する官能化されたエラストマー組成物の製造方法、または (A) 架橋性エラストマーと (B) 熱可塑性樹脂を部分的にまたは完全に動的架橋させた後、さらにあらかじめ官能化させた (B) 熱可塑性樹脂を追加する官能化されたエラストマー組成物の製造方法にすることにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 官能化させた(B)熱可塑性樹脂に、

(A)架橋性エラストマーを添加し、部分的または完全に動的架橋することを特徴とする官能化されたエラストマー組成物の製造方法。

【請求項2】 (A)架橋性エラストマーと(B)熱可塑性樹脂を部分的にまたは完全に動的架橋させた後、さらにあらかじめ官能化させた(B)熱可塑性樹脂を配合することを特徴とする官能化されたエラストマー組成物の製造方法。

【請求項3】 (A)架橋性エラストマーがエチレンと炭素数3~12の α -オレフィン、必要に応じて非共役ジエンからなるメタロセン系触媒を用いて製造されたエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムであり、(B)がオレフィン系樹脂である請求項1、2記載の官能化されたエラストマー組成物の製造方法。

【請求項4】 官能化が酸無水物基、グリシジル基又は、カルボン酸基を含有する化合物またはその誘導体によりなされている請求項1~3記載の官能化されたエラストマー組成物の製造方法。

【請求項5】 官能化がエチレン性不飽和基及び酸無水物基、カルボン酸基、グリシジル基の内少なくとも1つとを含有する化合物またはその誘導体によりなされている請求項1~3記載の官能化されたエラストマー組成物の製造方法。

【請求項6】 請求項1~5記載の官能化されたエラストマー組成物の製造方法により得られてなる官能化エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、他の樹脂や素材との接着性や塗装性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、機械的強度、耐候性及び接着性、塗装性との物性バランスに優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が得られるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性に富み、各種成形加工が可能であり、かつリサイクルができることから、架橋ゴム等の代替として多岐の分野で広く使用されている。中でも、ラジカル架橋性のオレフィン系エラストマーとポリプロピレン等のラジカル架橋性のない熱可塑性樹脂とをラジカル存在下、連続式あるいはバッチ式混練機中で熔融混練させながら架橋する、いわゆる動的架橋による組成物は、公知のものであり、エラストマー成分を架橋させることにより耐熱性、耐油性、圧縮永久歪等が格段に向上するため、自動車部品等の用途等に使用されている。

【0003】ところが、オレフィン系熱可塑性エラスト

マー組成物は、その構造内に極性基を有していないため、一般に接着性や塗装性に劣り、他の種類の樹脂、ゴムや金属等の他種の素材とを複合化して使用することが難しく、用途展開の障害となっている。そこで、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物をカルボキシル基を持った化合物で変性させて接着性や塗装性を付与する試みがなされてきている。

【0004】特開平2-283743号公報では、カルボキシル基または酸無水物基をグラフト重合させたエチレン・ α -オレフィン共重合ゴムと結晶性ポリオレフィンとを動的に架橋させた熱可塑性エラストマー組成物の記載があるが、柔軟性、機械的強度と接着性との物性バランスが不十分である。また、特開平1-259049号公報では、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムとオレフィン系プラスチックと不飽和カルボン酸とを動的に架橋させ、さらにアミンを加えたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の記載があるが、非共役ジエンの存在により耐候性が劣るという問題点があった。

20 【0005】また、このような架橋性エラストマーと、熱可塑性樹脂を官能化しながら、部分的または完全に動的架橋する、官能化されたエラストマー組成物の製造方法に於いても接着性の向上は得られるが、熱可塑性樹脂成分の官能化が十分にされず接着等の効果が充分発現でない場合があり、改善が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点がなく、接着性や塗装性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とするものである。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題を解決するため、鋭意検討した結果、官能化させた(1)(B)熱可塑性樹脂に、(A)架橋性エラストマーを添加し、部分的または完全に動的架橋する、官能化されたエラストマー組成物の製造方法。または(2)(A)架橋性エラストマーと(B)熱可塑性樹脂を部分的にまたは完全に動的架橋させた後、さらにあらかじめ官能化させた(B)熱可塑性樹脂を追加する官能化されたエラストマー組成物の製造方法とする事により達成した。

40

【0008】即ち本発明は、

(1)官能化させた(B)熱可塑性樹脂に、(A)架橋性エラストマーを添加し、部分的または完全に動的架橋する、官能化されたエラストマー組成物の製造方法。

(2)(A)架橋性エラストマーと(B)熱可塑性樹脂を部分的にまたは完全に動的架橋させた後、さらにあらかじめ官能化させた(B)熱可塑性樹脂を追加する官能化されたエラストマー組成物の製造方法。

(3)(A)がエチレンと炭素数3~12の α -オレフィンおよび必要に応じて非共役ジエンからなる、メタロ

50

セン系触媒を用いて製造されたエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムであり、(B)がオレフィン系樹脂である(1)、(2)記載の官能化されたエラストマー組成物の製造方法。

(4)官能化が酸無水物基、グリシジル基またはカルボン酸基を含有する化合物またはその誘導体によりなされている(1)～(3)記載の官能化されたエラストマー組成物の製造方法。

(5)官能化がエチレン性不飽和基及び酸無水物基、カルボン酸基、グリシジル基の内少なくとも1つとを含有する化合物またはその誘導体によりなされている(1)～(4)記載の官能化されたエラストマー組成物の製造方法。

(6)(1)～(5)記載の官能化されたエラストマー組成物の製造方法により得られてなる官能化エラストマー組成物である。

【0009】以下、本発明に関して詳しく述べる。本発明において、(A)架橋性エラストマーは、例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、1,2-ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系等であり、特にポリオレフィン系熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0010】前記ポリオレフィン系熱可塑性エラストマーの中でも特にエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムが好ましく、例えばエチレンおよび炭素数が3～20、更に好ましくは6～12の α -オレフィンからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムが挙げられる。上記炭素数3～20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1等が挙げられる。中でもヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1が好ましく、特に好ましくはオクテン-1である。オクテン-1は少量でも柔軟化する効果に優れ、得られた共重合体は機械的強度に優れている。

【0011】本発明にて好適に用いられるポリオレフィン系エラストマーは、公知のメタロセン系触媒またはチーグラ系触媒により製造することが好ましく、特にメタロセン系触媒により製造することが最も好ましい。一般にはメタロセン系触媒は、チタン、ジルコニウム等のIV族金属のシクロペンタジエニル誘導体と助触媒からなり、重合触媒として高活性であるだけでなく、チーグラ系触媒と比較して、得られる重合体の分子量分布が狭く、共重合体中のモノマーである炭素数3～20の α -オレフィンの分布が均一である。その為にメタロセン系触媒法で得られた重合体の方が架橋が均一であり、優れたゴム弾性を示す。

【0012】本発明にて好適に用いられる(A)ポリオレフィン系エラストマーは、 α -オレフィンの共重合比

率が1～60重量%であることが好ましく、更に好ましくは10～50重量%、最も好ましくは20～45重量%である。 α -オレフィンの共重合比率が50重量%を越えると、組成物の硬度、引張強度等の低下が大きく、一方、1重量%未満では組成物の硬度が高く、機械的強度が低下傾向にある。

【0013】(A)の密度は、0.8～0.9g/cm³の範囲にあることが好ましい。この範囲の密度を有するポリオレフィン系エラストマーを用いることにより、柔軟性に優れ、硬度の低い熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。本発明にて用いられるポリオレフィン系エラストマーは、長鎖分岐を有していることが望ましい。長鎖分岐が存在することで、機械的強度を落とさずに、共重合されている α -オレフィンの比率(重量%)に比して、密度をより小さくすることが可能となり、低密度、低硬度、高強度のエラストマーを得ることができる。長鎖分岐を有するオレフィン系エラストマーとしては、USP5,278,272等に記載されている。

【0014】また、ポリオレフィン系エラストマーは、室温以上にDSCの融点ピークを有することが望ましい。融点ピークを有するとき、融点以下の温度範囲では形態が安定しており、取扱性に優れ、ベタツキも少ない。また、本発明にて用いられるポリオレフィン系エラストマーのメルトインデックスは、0.01～100g/10分(190℃、2.16kg荷重)の範囲のものが好ましく用いられ、更に好ましくは0.2～20g/10分である。100g/10分を越えると、熱可塑性エラストマー組成物の架橋性が不十分であり、また0.01g/10分より小さいと流動性が悪く、加工性が低下して望ましくない。

【0015】本発明にて用いられる(A)は、複数の種類のものを混合して用いても良い。そのような場合には、各成形方法における加工性のさらなる向上を図ることが可能となる。本発明において(B)熱可塑性樹脂は、(A)と相溶もしくは均一分散し得るものであればとくに制限はない。たとえば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。特に熱可塑性樹脂としてプロピレン系樹脂等のオレフィン系樹脂が好ましい。

【0016】本発明で最も好適に使用されるプロピレン系樹脂を具体的に示すと、ホモのアイソタクチックポリプロピレン、プロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等の他の α -オレフィンとのアイソタクチック共重合樹脂(ブロック、ランダムを含む)等が挙げられる。これらの樹脂から選ばれる少なくとも1種以上の(B)熱可塑性樹脂が、(A)と(B)

の合計100重量部中、1～99重量部の組成比で用いられる。好ましくは5～90重量部、更に好ましくは20～80重量部、最も好ましくは20～70重量部である。1重量部未満では組成物の流動性、加工性が低下し、99重量部を越えると組成物の柔軟性が不十分であり、望ましくない。

【0017】また、本発明にて用いられるプロピレン系樹脂のメルトインデックスは、0.1～100g/10分(230℃、2.16kg荷重)の範囲のものが好ましく用いられる。100g/10分を越えると、熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械的強度が不十分であり、また0.1g/10分より小さいと流動性が悪く、成形加工性が低下して望ましくない。

【0018】本発明において官能化とは反応性のある基を持つ化合物と(A)成分または(B)成分とを結合させる事である。官能化により好ましい化合物は、エチレン性不飽和基を有しかつ反応性のある基を併せ持つ化合物である。例を挙げれば、酸無水物基、グリシジル基、カルボン酸基、ニトリル基、水酸基、アミノ基、スルホン酸基、エステル基等を反応性のある基として有する化合物であり、この中でも酸無水物基、グリシジル基、カルボン酸基がより好ましい。好ましくはエチレン性不飽和基を有する物である。

【0019】マレイン酸、ハロゲン化マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸等やこれらジカルボン酸の無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩等が挙げられ、更にはアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸等やこれらモノカルボン酸のエステル、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートやアミド、イミド、金属塩等が挙げられる。更に、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシ-2-フェノキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシ-2-フェノキシプロピルメタクリレート、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸ナトリウム、メタクロレイン、メタクリルアミド、メタリルクロライド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル等も例示される。

【0020】これらの中で無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましく用いられる。更に好ましくは、無

水マレイン酸、マレイン酸、グリシジルメタクリレートである。これらの化合物は、単独で使用することもできるし、更に2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0021】なお、上記のような化合物の他に、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の特性を損なわない範囲内で、スチレン、 α -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物を併用することができる。さらにこれらの官能化に用いられる化合物に、本発明の効果を損なうことのないような試薬をさらに反応させた物を用いても良い。

【0022】官能化の量としては、(A)と(B)の合計量100重量部に対して0.01～10重量部であり、望ましくは0.05～10重量部、更に望ましくは0.1～5重量部である。0.01重量部未満では、組成物とした場合の接着性が不十分であるため好ましくない。また、10重量部を超えても、それ以下に比較して接着性改良効果の増加はほとんど見られない。

【0023】本発明にて提供される官能化されたエラストマー組成物は、その組成物または組成物の一部の成分が有機過酸化物等のラジカル開始剤あるいはラジカル開始剤および架橋助剤により部分的または完全に架橋させることが必要である。ここで、好ましく使用されるラジカル開始剤の具体的な例として、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート等のパーオキシケタール類；ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンおよび2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド類；アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイドおよびm-トリオイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパ

ーオキシラウリレート、 ϵ -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- ϵ -ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 ϵ -ブチルパーオキシマレイン酸、 ϵ -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、およびクミルパーオキシオクテート等のパーオキシエステル類；ならびに、 ϵ -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシドおよび1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシド等のヒドロパーオキシド類を挙げることができる。

【0024】これらの化合物の中では、1, 1-ビス(ϵ -ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ- ϵ -ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ϵ -ブチルパーオキシ)ヘキサンおよび2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ϵ -ブチルパーオキシ)ヘキシン-3が好ましい。

【0025】これらのラジカル開始剤は、(A) 100重量部に対し0.02~3重量部、好ましくは0.05~1重量部の量で用いられる。0.02重量部未満では架橋が不十分であり、3重量部を越えても組成物の物性は向上せず、好ましくない。更に、架橋助剤としては、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ダイアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジイソプロペニルベンゼン、P-キノンジオキシム、P, P'-ジベンゾイルキノンジオキシム、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、1, 2-ポリブタジエン等が好ましく用いられる。これらの架橋助剤は複数のものを併用して用いてもよい。

【0026】これらの架橋助剤は、(A) 100重量部に対し0.1~5重量部、好ましくは0.5~2重量部の量で用いられる。0.1重量部未満では架橋が不十分であり、5重量部を越えても組成物の物性は向上せず過剰の架橋助剤が残存し、好ましくない。本発明において、官能化されたエラストマー組成物の先に説明した成分以外に、その特徴を損ねない程度に他の樹脂やエラストマーを添加してもよい。例えば、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリ

アセタール系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、少なくとも1個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、もしくはこのブロック共重合体を水素添加してなるブロック共重合体、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体等のエチレン-不飽和カルボン酸エ

10 ステル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブテン、等がある。上記ポリスチレン系樹脂は、さらに詳しくは、ゴム変性スチレン系樹脂及び/または、ゴム非変性スチレン系樹脂であり、特にゴム変性スチレン系樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。こ
20 で、特に耐薬品性、耐油性、耐熱性等を向上させるためには、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましい。

【0027】また、本発明に於ける官能化されたエラストマー組成物には、その特徴を損ねない程度に無機フィラー、有機フィラー、可塑剤を含有することが可能である。ここで用いる無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、カーボンブラック、カーボン繊維、ガラス繊維、酸化チタン、クレ-、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛等が挙げられる。さらに、有機フィ-
30 ラーとしては、各種有機繊維、木粉、クルミ殻粉、ジュ-ート、ケナフ、セルロース、リグニン等。また、可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート(DOP)等のフタル酸エステル等が挙げられる。また、その他の添加剤、例えば、滑剤、有機・無機顔料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、シリコンオイル、アンチブロッキング剤、発泡剤、帯電防止剤、抗菌剤等も好適に使用される。

40 【0028】本発明における動的架橋による熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、通常こうした熱可塑性エラストマー組成物の製造に用いられる熔融混練機であれば、それらを用いて行うことができる。具体的には、ミキシングロール、バンバリーミキサー、加圧ニーダー等のバッチ式混練機、単軸押出機、2軸押出機、等の連続式混練機がある。

【0029】本発明の官能化されたエラストマー組成物の製造方法を例示すれば、(イ)まず、(B)熱可塑性樹脂を官能化してから、(A)架橋性エラストマーを添加し、部分的または完全に動的架橋するか又は(ロ)

(A) 架橋性エラストマーと(B) 熱可塑性樹脂を部分的にまたは完全に動的架橋させた後、さらにあらかじめ官能化させた(B) 熱可塑性樹脂を追加する官能化されたエラストマー組成物の製造方法であり、(イ)、

(ロ) の製造方法は特に(B) 熱可塑性樹脂を選択的に官能化するのに好適に用いられる。一方、動的架橋と同時に官能化させると分散層のゴム成分が主に官能化される為、接着の効果が充分でない。

【0030】各方法の具体例を(A) 成分の例をエチレン・ α -オレフィン共重合体とし、(B) 成分をプロピレン系樹脂とし、無水マレイン酸による官能化の例で記述すれば、次のような加工工程を経由して製造例を記載することができる。すなわち(イ) の方法の例としては、市販品のあるいは二軸押出機によりあらかじめ無水マレイン酸で官能化されたポリプロピレン系樹脂と、エチレン・ α -オレフィン共重合体とを良く混合し押出機のホッパーに入れる。ラジカル開始剤、架橋助剤は、エチレン・ α -オレフィン共重合体とプロピレン系樹脂とともに当初から添加してもよいし、押出機の途中から添加してもよい。またオイルは押出機の当初から、あるいは途中から添加してもよいし、当初と途中とに分けて添加してもよい。エチレン・ α -オレフィン共重合体とプロピレン系樹脂は一部を押出機の途中から添加してもよい。押出機内で加熱熔融し混練される際に、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体とラジカル開始剤および架橋助剤とが架橋反応し、さらにオイル等を添加して熔融混練することにより架橋反応と混練分散とを充分させたのち押出機から取り出す。ペレタイズして本発明による官能化されたエラストマー組成物のペレットを得ることができる。

【0031】(ロ) の方法の例としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体とプロピレン系樹脂とをよく混合し、押出機のホッパーに投入する。ラジカル開始剤、架橋助剤は、エチレン・ α -オレフィン共重合体とプロピレン系樹脂とともに当初から添加してもよいし、押出機の途中から添加してもよい。またオイルは押出機の当初から、あるいは途中から添加してもよいし、当初と途中とに分けて添加してもよい。エチレン・ α -オレフィン共重合体とプロピレン系樹脂は一部を押出機の途中から添加してもよい。押出機内で加熱熔融し混練される際に、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体とラジカル開始剤および架橋助剤とが架橋反応し、無水マレイン酸とエチレン・ α -オレフィン共重合体とプロピレン系樹脂とが反応し、さらにオイル等を添加して熔融混練することにより架橋反応と混練分散とを充分させたのち押出し、ペレタイズする。さらに、市販品のあるいは二軸押出機によりあらかじめ無水マレイン酸で官能化されたポリプロピレン系樹脂とペレタイズされたペレットとを混合し二軸押出機で押出し、ペレタイズして本発明による官能化されたエラストマー組成物のペレットを得ること

ができる。

【0032】本発明によるエラストマー組成物は、以下のような成形時、加工時に特に有効である。

(a) ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂等との複層成形；複層射出成形（2色成形、インサート成形等）、多層押出成形、多層ブロー成形、等

(b) オレフィン系、スチレン系、ウレタン系、エステル系等の熱可塑性エラストマー組成物との複層成形；複層射出成形（2色成形、インサート成形等）、多層押出成形、多層ブロー成形、多層インフレーション成形等

(c) ポリアミド系、アクリル系、ウレタン系、エステル系、アルキド系、セルロース系、フェノール系、エポキシ系、アミノ系等の各種塗料による塗装

(d) アクリル系、シアノアクリレート系、アルキド系、セルロース系、ポリアミド系、フェノール系、エステル系、エポキシ系、メラミン系、ユリア系、合成ゴム系等の各種接着剤による各種素材との接着

(e) ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂等とのアロイ材料

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、これら実施例および比較例において、各種物性の評価に用いた試験法は以下の通りである。

【1】表面硬度

2mm厚シートを4枚重ねて、ASTM D2240に準じ、AタイプもしくはDタイプにて23℃雰囲気下にて評価した。

【2】引張破断強度 [kgf/cm²]

JIS K6251に準じ、23℃にて評価した。

【3】引張破断伸度 [%]

JIS K6251に準じ、23℃にて評価した。

【4】耐候性

カーボンアーク式サンシャインウェザーメータ（スガ試験機製）を用い、ASTM D1499に準じてブラックパネル温度63℃、降雨時間18分/照射時間120分とし、2mm厚圧縮成形シートを500時間連続で暴露した後の引張伸度保持率 [%] で評価した。

〔5〕塗装密着性

2mm厚平板シート状の試料の表面をイソプロパノールで脱脂して、室温で放置乾燥した。エポキシ系塗料をスプレー塗布し（塗膜厚み約100ミクロン）、10分間室温に放置した。次いで熱風乾燥機で50℃×30分間乾燥し、室温で3日間放置した。JIS K5400に準じて、かみそりで塗膜表面に縞地に達する切れ目を縦横1mm間隔で11本ずつ引いて100個の碁盤目を作製した。その上にセロハン粘着テープを圧着し、塗膜面と180度方向に引いてテープを剥がし、剥離しなかった碁盤目の数を測定した。

〔6〕ポリアミド（PA）密着性

圧縮成型によりポリマーの平板を成形し、これに別途圧縮成型により成形した本発明のエラストマー組成物の平板を重ね一緒に圧縮成型する。その際の引き剥がし強度を、◎：一体化して剥がれない、○剥がすのに力がいる、△：少し接着している、×：容易に剥がれる、の段階で評価する。

〔7〕ポリエチレンテレフタレート（PET）密着性
前記ポリアミド密着性と同様に評価する。

〔8〕金属密着性

厚さ0.1mmのアルミ板に本発明のエラストマー組成物の平板を重ね一緒に圧縮成型する。その際の引き剥がし強度をポリアミド密着性と同様に評価する。

【0034】実施例、比較例の各成分は以下のものを用いた。

<1>エチレン・ α -オレフィン共重合体

■エチレンとオクテン-1との共重合体（EORと称する）

メタロセン系触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/オクテン-1の組成比：75/25（重量比）、密度：0.87g/cm³、MFR：0.5（190℃×2.16kg）、Mw/Mn=2.3、長鎖分岐を有し、DSC融点ピークを有する。

【0035】■エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体（EPDMと称する）

チーグラ系触媒を用いた方法により製造した。プロピレン含有量：28重量%、ヨウ素価15、密度：0.87g/cm³、MFR：0.4（190℃×2.16kg）、長鎖分岐を持たず、DSC融点ピークを持たない。

<2>プロピレン系樹脂（PPと称する）

ホモのアイソタクチックポリプロピレン、MFR15（230℃×2.16kg）

MPP1；三井化学株式会社製アドマーQF305を用いる。これは、ホモのポリプロピレンを無水マレイン酸

で官能化した物で官能化率0.2重量%の物を用いる。

【0036】MPP2；二軸押出機で無水マレイン酸、ラジカル開始剤、ホモのポリプロピレンを入れ無水マレイン酸化PPを作製する。官能化率は0.17重量%である。

<3>軟化剤

パラフィン系オイル（MOと称する）

ダイアナプロセスオイル PW-90（出光興産（株）製）

10 <4>エチレン性不飽和基含有カルボン酸誘導体
無水マレイン酸（MAと称する）

<5>ラジカル発生剤（POXと称する）

2,5-ジメチル-2,5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3

<6>架橋助剤

ジビニルベンゼン（DVBと称する）

【0037】

【実施例1～6、比較例1～3】押出機として、バレル中央部に注入口を有した2軸押出機（40mmφ、L/D=47）を用いた。スクリューとしては注入口の前後に混練部を有した2条スクリューを用いた。EOR100部、PP33部、POX0.5部、DVB1.3部の組成比でMO以外を混合したのち2軸押出機（シリンダー温度220℃）に導入し、引き続き、押出機の中央部にある注入口より60部に相当する量のMOをポンプにより注入し、熔融押出、ペレタイズを行った。

20 【0038】このペレット（TPVと称す）とMPP（比較例はPP）をそれぞれ表中に示す割合でペレットブレンドした後、30mmの二軸押出機で押出ペレタイズした。これらのペレットをロールで練り、平板状にし、圧縮成型で平板を作製し、各種物性の試験片に供した。その結果を表1に示す。

【0039】

【比較例4】押出機として、バレル中央部に注入口を有した2軸押出機（40mmφ、L/D=47）を用いた。スクリューとしては注入口の前後に混練部を有した2条スクリューを用いた。EOR100部、PP81部、POX0.5部、DVB1.3部、無水マレイン酸0.1部の組成比でMO以外を混合したのち2軸押出機（シリンダー温度220℃）に導入し、引き続き、押出機の中央部にある注入口より60部に相当する量のMOをポンプにより注入し、熔融押出、ペレタイズを行った。トータルの組成では実施例1と同じになるように調整する。その結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

		実 施 例					
組成		1	2	3	4	5	6
TPV	重量部	80	80	90	90	20	20
MPP1	重量部	20	0	10	0	20	0
MPP2	重量部	0	20	0	10	0	20
PP	重量部	0	0	0	0	60	60
評価結果							
表面硬度		A92	A91	A82	A81	D66	D67
引張破断強度	kg/cm ²	105	103	93	92	380	370
引張破断伸度	%	420	410	450	440	380	370
耐候性伸度保持率	%	97	98	96	97	95	95
塗装密着性	個	100	99	99	98	96	97
PA密着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎
PET密着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎
金属密着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎

比 較 例			
1	2	3	4
80	90	20	
0	0	0	本文中記載
0	0	0	
20	10	80	
A91	A80	D68	A92
103	90	360	105
410	420	370	400
98	97	97	98
0	0	0	23
x	x	x	△
x	x	x	△
x	x	x	○

【0041】

【発明の効果】本発明により得られるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物からなる成形品は、柔軟でゴム状、皮革状の外観を有するとともに、各種素材との接着性、塗装性、耐候性、機械的物性等に優れている。本発

明は、インストルメントパネル、ランプエンドラバー、コンソールボックス、シフトノブグリップ等の自動車内外装部品、家電、弱電製品ハウジング、各種グリップ、各種スイッチ、各種キートップ、緩衝材、足ゴム、ホース、チューブ等の用途に幅広く使用可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA015 AC04W BB005 BB05W

BB065 BB075 BB12X BB14X
BB15W BB15X BB185 BC02X
BC025 BC04W BC055 BD03X
BD035 BD05W BE035 BG005
BG05X BL01W BL013 BL015
BN065 BN075 BN125 BN155
BP015 CB005 CF00X CF005
CF10W CF165 CF17W CG00X
CG005 CH07X CH075 CK02W
CL00X CL005 CN01X CN015
CN035 EA048 EF046 EF076
EF116 EG016 EG056 EG086
EG096 EH076 EH106 EH108
EH136 EH146 EH148 EK007
EK017 EK037 EK047 EK057
EL036 EL136 EL146 EP016
EP026 EP028 ES018 ET006
EU016 EU018 EU028 EU198
EV256 FA040 FD010 FD020
FD040 FD050 FD053 FD060
FD070 FD090 FD100 FD130
FD147 FD153 FD158 FD170
FD180 FD320 GN00 GQ00

4J011 AA05 PA54 PA64 PA65 PA66
PA76 PA88 PA95 PC02 QA02
QA03 QA05 QA06 QA07 QA08
QA09 QA13 QA19 QA20 QA24
QA34 QA35 QA37 QA39 QB16
RA07 RA10 SA76 WA07 XA02

4J028 AA01A AB01A AC09A AC27A
BA00A BA00B BB00A BB00B
EB02 EB04 EB05 EB08 EB09
EB10 EC02 EC03